

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-246336

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/62
H01M 4/88
H01M 4/92

(21)Application number : 06-212159

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK
WATANABE MASAHIRO
STONEHARD ASSOC INC

(22)Date of filing : 12.08.1994

(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO
YAMAMOTO YUMI

(30)Priority

Priority number : 06 23776 Priority date : 24.01.1994 Priority country : JP

(54) ANODE ELECTRODE CATALYST FOR FUEL CELL, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an anode electrode catalyst for fuel cell hardly being affected by carbon monoxide poison by composing the catalyst of an alloy of Sn of the specified ratio and at least one kind noble metal of Pt, Pd and Ru.

CONSTITUTION: This anode electrode catalyst for fuel cell is composed of an alloy of 1-60% Sn and at least one kind noble metal of Pt, Pd and Ru. The catalyst contains an alloy phase of Pt₃Sn comprising 8-48 atomic % Sn and 52-98 atomic % Pt. Furthermore, a particle size of the catalyst is 10-60 μ m. The catalyst contg. the phase of Pt₃Sn is supported on a carrier and a specific surface area of the carrier is 60-2000 m². In the preparation of this catalyst, platinum-supported catalyst is suspended in a tin chloride soln. and pH is regulated at 7 to coat tin hydroxide on the catalyst, and the soln. is heated at 80-100° C to convert tin hydroxide to tin oxide, and the catalyst is heat-treated in a reducing atmosphere contg. hydrogen at 300-1000° C to form the alloy phase of Pt₃Sn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-246336

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/62	M			
H 0 1 M 4/88	K			
4/92				

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-212159

(22) 出願日 平成6年(1994)8月12日

(31) 優先権主張番号 特願平6-23776

(32) 優先日 平6(1994)1月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用アノード電極触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池の開発における最重要課題は、供給燃料中の一酸化炭素による触媒金属の被毒であり、この課題を解決することが燃料電池の実用化へのキーポイントである。本発明は一酸化炭素被毒による影響を殆ど受けることのない燃料電池用アノード電極触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 1~60原子%のスズと、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒及びスズ-白金合金を含む電極触媒の製造方法。この触媒を燃料電池のアノードとして使用し、100 p p m程度の一酸化炭素を含有する燃料を供給しながら運転しても被毒による悪影響は殆どなく、通常のメタノール改質それに続くシフト反応により容易に製造される燃料中の一酸化炭素含有量は比較的容易に100 p p m程度にできるため、更に精製を行うことなく製造された燃料をそのまま使用することができる。特に前述の方法により製造される触媒はPt₃Sn 合金相を含み、該Pt₃Sn 合金相は被毒耐性が強く、より良好な電極活性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～60原子%のスズと、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項2】 1～60原子%のスズと99～40原子%の白金との合金から成る燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項3】 8～48原子%のスズと52～98原子%の白金の合金から成りPt₃Sn 合金相を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項4】 粒径が10～60Åである請求項3に記載の電極触媒。

【請求項5】 Pt₃Sn 合金相を含んで成る触媒が担体上に担持され、前記担体の比表面積が60～2000m²/gである請求項3又は4に記載の電極触媒。

【請求項6】 白金担持触媒を塩化スズ溶液に懸濁させpH調整して該触媒上に水酸化スズを被覆し、該溶液を加熱して該水酸化スズを酸化スズに変換し、更に該触媒を水素を含む還元雰囲気中で熱処理を行いPt₃Sn 合金相を形成することを特徴とする燃料電池用アノード電極触媒の製造方法。

【請求項7】 pHを7以上に調整し、溶液加熱を80～100℃で行い、熱処理を300～1000℃で行うようにした請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池のアノードとして使用するスズと貴金属の合金から成る燃料電池用アノード電極触媒及びその製造方法に関するものであり、特にPt₃Sn 合金相を有するスズと白金の合金から成る燃料電池用アノード電極触媒とその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術及び問題点】電気化学セル、例えば高分子固体電解質型燃料電池はリン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。又この分野の開発においても種々の電極構造や触媒作製方法、システム構成等に関する提案がなされている。従来の燃料電池の電極構造は、例えばカソード用集電体/カソード/高分子固体電解質（イオン交換膜）/アノード/アノード用集電体の5層サンドイッチ構造となっている。

【0003】この燃料電池に供給される燃料は例えばメタノール改質により製造されるが、この燃料には水素の他に二酸化炭素や一酸化炭素が含まれている。前記燃料電池のアノードとして従来から、触媒を担持させたカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという）の粉末混合物をガス透過性カーボン織布等の基体に担持したものが汎用されている。しかしながらこのアノード触媒は作動温度が低い高分子固体電解質型燃料電池では特に前記燃料中に含有される一酸化炭素により被毒されて触媒活性が大きく低下することが多かつ

た。

【0004】この欠点を回避するためには、純粋な水素を燃料とすることが望ましいが純粋な水素は高価であるだけでなくその貯蔵もコストが掛かり、例えば液体水素は貯蔵タンク中から大気中に飛散しやすく貯蔵が技術的に困難とされている。そこで前記メタノール改質した燃料から一酸化炭素を除去すればタンクから供給される純粋な水素の場合と同様に被毒の問題は生じないが、多段階処理によって一酸化炭素を完全に除去することは困難であり、かつ純粋な水素を使用する場合と同様にコスト高となる。従来から一酸化炭素による燃料電池の電極の被毒を回避することは当該分野における最大関心事であり、前記被毒は燃料電池の実用化における重大な障害となっており、種々の電極物質が提案されているにもかかわらず、十分な被毒耐性を有する燃料電池用電極は依然として開発されていない。

【0005】

【発明の目的】本発明は上記問題点に鑑み、燃料電池のアノード用として従来一切使用されなかった被毒耐性に優れたスズと貴金属、特に白金との合金触媒及びその製造方法を提供することを目的とし、作動温度が低温であるために一酸化炭素による被毒を受けやすい高分子固体電解質型燃料電池にも燃料として改質ガスの使用を可能にするものである。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明に係わる燃料電池用アノード電極触媒は、1～60原子%のスズと、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の貴金属との合金から成る燃料電池用アノード電極触媒、及び8～48原子%のスズと52～98原子%の白金の合金から成りPt₃Sn 合金相を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒であり、後者の触媒は望ましくは白金担持触媒を塩化スズ溶液で処理しかつ還元熱処理することにより得られる。

【0007】以下、本発明の詳細について説明する。スズと貴金属を含む触媒は従来から提案されているが（例えば特開平3-42040号公報）、該触媒は有害気体処理用でありしかも貴金属上にスズを被覆した構成となっている。これに対し本発明に係わる触媒は燃料電池用アノード電極触媒であり、しかも合金化されたスズと貴金属を含んで成るものである。このように構成された本発明のアノード触媒は、触媒中の貴金属が一酸化炭素による被毒に対する耐性が大きく燃料電池に供給される燃料中の一酸化炭素濃度が比較的高くても長期間に渡り安定した活性で運転することを可能にする。

【0008】本発明に係わる第1の燃料電池用アノード電極触媒は、1～60原子%のスズと、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の貴金属とから成る合金であり、本発明における合金とは通常の合金の他にアモルファスつまり非晶質合金、固溶体及び金属間化合物

を含む。従って本発明に係わる第1の電極触媒は、スズと貴金属を溶融混和し更に急速冷却して得られ固溶体もしくは過飽和固溶体だけでなく、 SnMe_x (Meは白金、パラジウム又はルテニウム)で表される金属間化合物を作製しそのまま使用することもできる。又後述の塩化スズ溶液を使用する方法により製造してもよい。

【0009】この電極触媒では1~60原子%のスズを使用する。スズの原子%が1%未満であると貴金属触媒被毒防止効果が殆どなく、60%を越えると特に燃料電池の高分子固体電解質である陽イオン交換膜が酸型の場合にスズが電解質中に溶出しやすくなり、更に主たる触媒物質である貴金属の絶対量が不足して触媒活性が低下してしまう。使用する貴金属は白金、パラジウム及びルテニウムから選択され各金属単独又はそれらを組み合わせて使用し、特に好ましい貴金属は白金である。通常スズ以外の成分をこれら貴金属で構成するが、他の成分を若干量含有していても良い。

【0010】本発明ではこの他に、8~48原子%のスズと52~98原子%の白金の合金から成り Pt_3Sn 合金相を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒が提供される。この組成の合金は合金相中に Pt_3Sn 合金相つまり白金：スズの原子比が3：1である合金相を含み、この Pt_3Sn 合金相は被毒耐性等の優れた電極特性を有している。スズ含有量が上限である48原子%を越えると Pt_3Sn 合金相が消失して PtSn 相となり、又スズ含有量が下限の8原子%未満であると $\text{Pt}\alpha$ 単層となる。その粒径は10~60Åであることが望ましく、60Åを越えると触媒表面積が減少し10Å未満であると触媒活性が低下する傾向が強くなる。

【0011】前記触媒を担持する担体の比表面積は60~2000 m^2/g が好ましく、2000 m^2/g を越えても特に支障はないが粒径が細かくなり触媒活性が若干低下し、又60 m^2/g 未満であると粒径が大きくなり過ぎる。前述の本発明の2種類のスズ-貴金属合金、スズ-白金合金触媒のうち、前者の触媒の製造方法は特に限定されず、各金属をスパッタリング等により直接担体表面に付着させたり、対応する金属化合物溶液を担体に塗布し熱分解法を利用して担体表面に合金を形成する方法等が採用できる。

【0012】一方後者の触媒を製造するためには単に一定組成の合金を形成するだけでなく Pt_3Sn 合金相が形成する方法を使用しなければならない。まず従来法に従ってカーボンブラック等の担体上に白金を担持した白金触媒を調製する。次いで該触媒を塩化スズ溶液中に懸濁させ、pH調製を行うと例えばpHを7以上の中性又はアルカリ性にしたとき水酸化スズの薄層が前記白金触媒上に被覆され、次いで溶液を加熱すると被覆された水酸化スズが酸化スズに変換される。この酸化スズ被覆を有する触媒を濾過等により分離し、水素を含む還元雰囲気中で加熱還元処理を行うと Pt_3Sn 合金相を含む触媒層が得られる。該 Pt_3Sn 合金相を良好に形成するためにはpHを

7以上に調整し、溶液加熱を80~100℃で行い、水素還元時の加熱を300~1000℃で行うようにし、水素還元時の加熱を1000℃を越える温度で行うと粒径が大きくなり液相が生ずることがあり、又300℃未満であると酸化スズが十分還元されない場合がある。

【0013】貴金属とスズの組合せつまり貴金属触媒にスズを添加することにより一酸化炭素被毒が抑制される理由は解明されていないが、一酸化炭素の吸着サイトがスズにより占有されて一酸化炭素吸着量が減少しあるいは吸着自体が防止されること及びスズが酸化触媒として機能して一旦吸着した一酸化炭素を二酸化炭素へ酸化して一酸化炭素を除去することの両者の相乗の効果であると推測される。スズの量にも依存するが、本発明の電極触媒を使用して燃料電池を運転すると供給される燃料中に100ppm程度の一酸化炭素を含有していても触媒活性が低下する程度に触媒が被毒されることが殆どなく、安定した運転を継続できる。

【0014】前記触媒を燃料電池にアノードとして組み込むには、従来のようにカーボンブラック等の担体に第1の金属を熱分解法等により担持した後、更に第2の金属を担持して合金化し、あるいはスパッタリングにより各金属を担体に担持した後、又は前述の通り塩化スズ溶液を使用して担体上に貴金属特に白金とスズの合金を形成した後、それをイオン交換樹脂、PTFE等とともに薄膜又は多孔質体として基体又は電解質膜上に形成し、これを前記燃料電池の所定位置に固定し、この基体又は合金触媒付き電解質膜をガス供給溝を有するセパレータとともに燃料電池の所定箇所に設置する。燃料電池の対極であるカソードは特に限定されず、従来の電極例えば触媒を担持したカーボンブラックとPTFEの粉末を混合し基体上に担持して焼成して作製したものを使用すれば良く、必要に応じて電解質溶液を含浸して使用すれば良い。

【0015】このようにして作製された燃料電池は一酸化炭素で被毒されやすいアノードが本発明の電極触媒により構成されているため、前述の通り燃料が100ppm程度の一酸化炭素を含有していても運転に影響が生ずることが殆どなく、メタノール改質により製造される燃料中の一酸化炭素含有量は最大100ppm程度であるため、更に精製を行うことなく製造された燃料をそのまま使用することができる。

【0016】

【実施例】次に本発明に係わる燃料電池用アノード電極触媒に関する実施例を説明するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】白金及びスズのターゲットを減圧下のチャンバー中で同時に直径10mmのリード端子付きガラス板にアルゴンスパッタリングして厚さ0.5 μm の白金-スズ合金薄膜を形成した。これを直径8mmのステンレス製ロット棒の片端面に固定し回転電極装置に装着した。

なお合金組成は同時に作製した試料のうちの1個をICP法で定量分析して決定した。

【0017】白金：スズ=49：51（原子%）の回転電極3個を別個に0.1 Mの過塩素酸水溶液中に浸漬し、純水素、一酸化炭素を40 ppm含有する水素及び一酸化炭素を100 ppm含有する水素をそれぞれ別個に1時間バブリングして被毒し、その後バブリングを継続しながら白金電極を対極として1500r.p.m.の回転を行いながら各回転電極の電圧-電流特性を測定した。その結果を図1に示す。図1に(1)で示したように本実施例の合金組成では電圧-電流特性曲線は一酸化炭素濃度によらずに一致し、一酸化炭素の影響が生じていないことが分かる。

【0018】

【実施例2】白金：スズの原子比が79：21となるようにしたこと以外は実施例1と同様にして回転電極を製造した。この回転電極2個を別個に0.1 Mの過塩素酸水溶液中に浸漬し、純水素及び一酸化炭素を100 ppm含有する水素をそれぞれ別個に1時間バブリングして被毒しその後バブリングを継続しながら各回転電極の電圧-電流特性を測定した。図1に示すように、純水素(2a)と一酸化炭素含有水素(2b)の電圧-電流特性曲線はほぼ一致し一酸化炭素の被毒による影響は殆ど生じていないことが分かる。

【0019】

【比較例1】白金-スズ合金の代わりに単体白金を使用したこと以外は実施例1と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を2個を別個に0.1 Mの過塩素酸水溶液中に浸漬し、純水素及び一酸化炭素を100 ppm含有する水素をそれぞれ別個に1時間バブリングして被毒しその後バブリングを継続しながら各回転電極の電圧-電流特性を測定した。図1に示すように、純水素(3a)を使用する際には一酸化炭素被毒は生じないためスズ添加分の活性低下のない分だけ本比較例の白金-スズ合金電極より反応電流が大きくなっている。しかしながら一酸化炭素含有水素(3b)を燃料として使用すると、一酸化炭素被毒が大きく電流は取り出せなかったことが分かる。

【0020】

【実施例3】白金をパラジウムに代えたこと以外は実施例1と同一方法でパラジウム-スズ合金を製造しかつ該合金を使用して回転電極を製造しかつ一酸化炭素を100 ppm含有する水素を燃料として前記回転電極の電圧-電流特性を測定した。該特性は実施例1の回転電極より若干劣るものの長期間安定した電流を取り出すことができた。

【0021】

【実施例4】パラジウムをルテニウムに代えたこと以外は実施例1と同一方法でルテニウム-スズ合金を製造しかつ該合金を使用して回転電極を製造しかつ一酸化炭素を100 ppm含有する水素を燃料として前記回転電極の電圧-電流特性を測定した。該特性は実施例3の回転電

極と実質的に同一であった。

【0022】

【実施例5】実施例1と同様の条件で減圧下のチャンバ一中で白金及びスズを直径20mmのアノード基体表面に $0.18\text{mg}/\text{cm}^2$ の割合でスパッタリングして白金-スズ合金付き燃料電池用アノードとした。上記のアノード基体は集電体として機能する撥水化処理した厚さ $360\text{ }\mu\text{m}$ のカーボンペーパー表面に、市販のカーボンブラック（比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）と市販のPTFE粉末との混合物（2：1）を $360\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5\text{ kg}/\text{cm}^2$ でホットプレス成形して作製した。

【0023】一方カーボン粉末10gに塩化白金酸水溶液（白金濃度 $150\text{ g}/\text{リットル}$ ）を含浸させた後、熱分解処理を行って白金担持量が30重量%である白金カーボン触媒を調製した。該カーボン触媒を市販のイオン交換樹脂分散溶液（ナフィオン溶液）に浸漬しその後乾燥してその表面にイオン交換樹脂層を形成した。この触媒粉末を担持白金量が平均 $0.3\text{ mg}/\text{cm}^2$ となるように分別し、アルコール中に再分散させた。次にこの分散液を弱い吸引下で濾過して直径50mmの濾紙上に前記触媒粉末をアルコールが若干残るように付着させた後、該濾紙を集電体として機能する撥水化処理した直径20mm、厚さ $360\text{ }\mu\text{m}$ のカーボンペーパーとともに $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5\text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力でホットプレスして集電体付カソードを調製した。

【0024】この両電極を直径30mm、厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ で四隅近傍にボルト孔を有するパーフルオロカーボン系イオン交換膜であるナフィオン（デュボン社製）の両側に密着させ、更に前記両電極の外面に縦5cm、横5cm、厚さ10mmで内面に多数の凹面を有し四隅近傍にボルト孔を有する真鍮製の1対の締着用プレート位置させ、両締着用プレートの四隅のボルト孔にボルトを挿入し、ボルトの先端をナットで締着して燃料電池を組み立てた。この燃料電池3個を使用して実施例1と同様にして3種類の燃料を別個に供給しながら運転を継続したが、いずれの燃料電池も初期活性がほぼ同一で3日経過後も性能低下がなく一酸化炭素による被毒が生じていないことが分かる。

【0025】

【実施例6】カーボン担体に対し、白金を重量比で30%担持した触媒を計4個調製した。各触媒の白金量に対してスズの割合が各々10原子%、20原子%、30原子%及び50%となるように濃度調整された計4個の塩化第一スズ水溶液中に前記計4個の触媒を別個に超音波ホモジナイザーを使用して分散させた後、アンモニアにより前記水溶液のpHが8.2になるように調整した。

【0026】次いで水溶液を攪拌しながら $96\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、酸化スズを触媒上に析出させた。この触媒を濾別して分離し乾燥した後、水素20%を含む窒素混合気流中で30分間 $900\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理を行った。これらの4個の触媒を

XRD (X線回折) により同定したところ、各々表1に示す通りの合金相が確認された。又TEMにより粒径を測定し、かつ比表面積を測定し、更に一酸化炭素吸着量から金属(白金)表面積を測定した。それぞれの値を表

1に纏めた。

【0027】

【表1】

スズ含有量	10原子%	20原子%	30原子%	50原子%
合金相	Pt α 相及びPt $_3$ Sn相	Pt α 相及びPt $_3$ Sn相	Pt $_3$ Sn相及びPtSn相	PtSn相
粒径	35Å	45Å	51Å	57Å
比表面積(TEM)	73m ² /g	75m ² /g	80m ² /g	80m ² /g
比表面積(CO吸着)	51m ² /g	38m ² /g	21m ² /g	10m ² /g

【0028】上記計4種類の触媒を別個に市販の固体高分子(組成: パーフルオロカーボンスルホン酸)分散溶液中に浸漬し、その後乾燥してその表面に約30重量%の前記固体高分子を付着させ、次いで該触媒を濾過転写法により撥水化処理したカーボンペーパー上に転写し、130℃でホットプレスし、それぞれ厚さが20μmの前述の通りの組成の燃料電池用アノード電極とした。

【0029】

【比較例2】カーボン粉末10gに塩化白金酸水溶液(白金濃度5g/リットル)を含浸させた後、ヒドラジンを還元剤として還元処理を行って白金担持量がそれぞれ20重量%及び40重量%である2種類の白金カーボン触媒を調製した。両カーボン触媒を市販の固体高分子(組成: パーフルオロカーボンスルホン酸)分散溶液中に浸漬し、その後乾燥してその表面に約30重量%の前記固体高分子を付着させ、次いで該触媒を濾過転写法により撥水化処理したカーボンペーパー上に転写し、130℃でホットプレスし、それぞれ厚さが20μmの前述の通りの組成の燃料電池用アノード電極とした。

【0030】実施例6の4種類の電極及び比較例2の2種類の電極の白金の単位グラム当たりの活性を測定し、その結果を図2に示した。図2において縦軸は触媒の単位表面積(TEMにより求めた比表面積より算出)当たりの活性、横軸はスズの原子%である。図中、□はセル電圧0.7Vにおける活性、+はセル電圧0.5Vにおける活性である。図2から分かるように、合金中にPt $_3$ Sn合金相が形成されたスズ含有量が20原子%の活性が最も高かった。又表1中でTEMにより求めた比表面積の値がいずれも同程度であるにもかかわらず、スズ添加量が増加するにつれて一酸化炭素吸着量が減少しており、一酸化炭素による被毒を受けにくいことが判る。又同様に実施例6のスズ含有量が20原子%の電極及び比較例2のスズを含有しない電極を使用して、それぞれの電流密度とセル電圧との関係を測定した。その結果を図3に示した。図3から分かるように、電流密度が低い間は両電極間のセル電圧には殆ど差は生じないが、高い電流効率では実施例6の電極の方がセル電圧がかなり高かった。

【0031】

【発明の効果】本発明は、1~60原子%のスズと、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒である(請求項1)。スズと貴金属との合金である本発明のアノード電極触媒は、従来の燃料電池用触媒と比較して一酸化炭素被毒量が大きく減少し、長期間に渡って比較的高活性で運転を継続することが可能になる。更に燃料電池に供給される燃料中の一酸化炭素含有量が比較的大きくても活性への影響が殆どないため、供給される燃料の精製が不要となり、精製に要する手間とコストを削減することができる。使用する貴金属を白金とすると(請求項2)触媒活性が高くかつ長期間該活性が維持されるため特に好ましい。

【0032】特に白金-スズ合金の場合、合金の組成をスズ8~48原子%及び白金52~98原子%とし、所定の方法で電極を製造すると合金中にPt $_3$ Sn合金相が形成される(請求項3)。このPt $_3$ Sn合金相は特に一酸化炭素に対する被毒耐性が高い。この合金の粒径は10~60Åであることが好ましく(請求項4)、60Åを越えると触媒表面積が減少し10Å未満であると触媒活性が低下する傾向が強くなる。

【0033】この合金を担体に担持する場合、該担体の比表面積は60~2000m²/gであることが望ましく(請求項5)、2000m²/gを越えると粒径が細かくなって触媒活性が若干低下し、又60m²/g未満であると粒径が大きくなり過ぎる傾向がある。

【0034】又前述のPt $_3$ Sn合金相を含有する電極を製造するには、白金担持触媒を塩化スズ溶液に懸濁させpH調整して該触媒上に水酸化スズを被覆し、該溶液を加熱して該水酸化スズを酸化スズに変換し、更に該触媒を水素を含む還元雰囲気中で熱処理を行いPt $_3$ Sn合金相を形成する(請求項6)。この方法によると製造される電極にPt $_3$ Sn合金相が確実に生成され、前述の高電極特性の電極を得ることができる。更に良好な電極性能を得るためには、前述の製造方法においてpHを7以上に調整し、溶液加熱を80~100℃で行い、熱処理を300~1000℃で行うようにすることが望ましい(請求項7)。

【図面の簡単な説明】

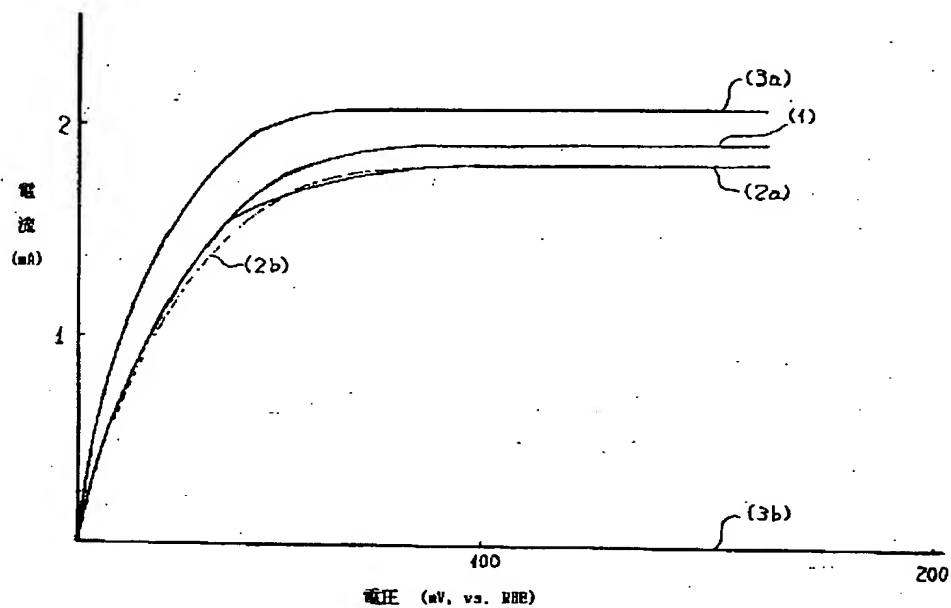
【図1】実施例1～2及び比較例1における回転電極の電圧-電流特性を示すグラフ。

【図2】実施例6及び比較例2の電極の触媒の単位表面

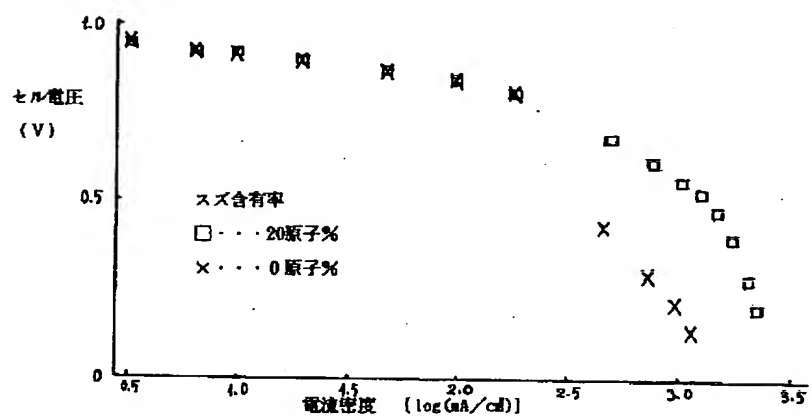
積当たりの活性とスズの重量%の関係を示すグラフ。

【図3】実施例6及び比較例2の電極の電流密度とセル電圧の関係を示すグラフ。

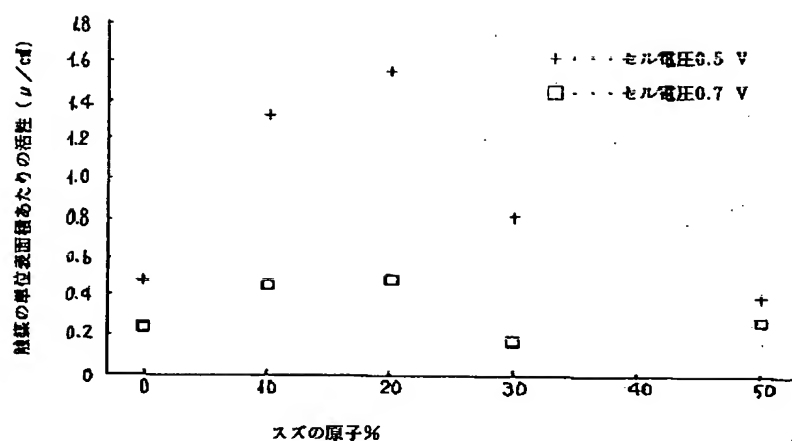
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(71)出願人 391016716

ストーンハルド・アソシエーツ・インコーポ
レーテッド

STONEHART ASSOCIATE
S INCORPORATED

アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、
マジソン、コテッジ・ロード17、ビー・オ
ー・ボックス1220

(72)発明者 渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2412番地の8

(72)発明者 山本 夕美

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内